

# Grain Size Regulation and Dispersion Improvement of Barium Strontium Titanate Nanopowder

Mengjie Deng, Xiaohong Xia\*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei  
Email: \*xhxia@hubu.edu.cn

Received: May 11<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 24<sup>th</sup>, 2017; published: May 27<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

Barium strontium titanate nanopowder was synthesized by hydrothermal method. The function of dispersant on the particle size regulation and the improvement of powder agglomeration were studied. Effect of annealing on the dispersion of the nanopowder was also investigated. The results turned out that the addition of oleic acid could effectively decrease the particle size of Barium strontium titanate powder, and the smallest particle size could be achieved with the addition of 0.5 ml oleic acid which is about 15 - 25 nm. The dispersibility of the powder was obviously improved by post annealing of the hydrothermal synthesized powder, while the particle size was kept unchanged.

## Keywords

Barium Strontium Titanate, Oleic Acid, Particle Size, Dispersibility

---

# 钛酸锶钡纳米颗粒的粒径调控和分散性改善研究

邓梦杰, 夏晓红\*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉  
Email: \*xhxia@hubu.edu.cn

收稿日期: 2017年5月11日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

---

\*通讯作者。

## 摘要

本文用水热法制备了钛酸锶钡纳米颗粒, 研究了分散剂的添加对粉末粒径的调控及分散性能的影响, 分析了退火处理对最终产物分散性能的影响。研究表明: 通过添加油酸为分散剂能有效减小钛酸锶钡粉末的晶粒尺寸, 当油酸量为0.5 ml时, 粉末粒径最小, 大约15~25 nm。退火处理后, 钛酸锶钡纳米颗粒的分散性得到明显改善。

## 关键词

钛酸锶钡, 油酸, 粒径, 分散性

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

钛酸钡锶( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , BST)作为一种典型的钙钛矿铁电氧化物材料广泛应用于陶瓷行业, 包括多层陶瓷电容器、传感器、压电陶瓷驱动器、温控开关以及无源存储设备等[1] [2] [3] [4] [5]。其优异的介电性能、高的绝缘电阻、低的介电损耗(高频及低频下)和较高的介电常数温度稳定性等, 尤其是其介电和光学性能可随锶的含量在 0~1 范围内的变化而连续调节这些特点使其在电子元器件等方面具有广阔的应用前景。 $SrTiO_3$  由于具有和  $TiO_2$  相似的能带结构而广泛应用于光催化降解有机物[6] [7]和催化产氢[8] [9]等领域。在这些功能应用中  $BaSrTiO_3$  的颗粒尺寸和分散性对其性能有至关重要的影响, 比如颗粒大小对陶瓷的烧结性能影响明显[10], 而良好的颗粒的分散性是高效光催化剂的必备条件。一般来说, 在常温下, 钛酸钡及钡元素含量相对较多的钛酸锶钡化合物为四方晶系并且具有铁电性, 而钛酸锶及锶元素含量相对较多的钛酸锶钡化合物为立方晶系并且具有顺电性, 因此钛酸锶钡的化学组成也对材料的结构和性能有明显影响。因此, 有效调控钛酸锶钡的粒径、成分和分散性对钛酸锶钡的功能化应用有重要意义。

目前已有许多方法合成钛酸锶钡粉末, 包括溶胶-凝胶法[11], 微波法[12], 固相法[13], 煅烧法[14], 喷雾分解法[15]和水热法[16]等。相对于其它方法, 水热法由于成本低廉, 合成过程简单, 产物易于调控等特点, 成为制备性能优越的钛酸锶钡的热门方法。合成出粒径小, 分散性好的 BST 粉末是目前水热法制备 BST 的努力方向。本文通过分散剂的选择和对水热温度、时间的调节实现对 BST 粉体粒径和分散性的调控。四种不同比例的粒径较小、分散性较好的 BST 粉末通过简单的水热方法合成出来, 通过 XRD 和 TEM 表征研究分散剂的添加对粉末粒径以及分散性能的影响, 同时研究后退火处理对粉末的分散性能的影响。

## 2. 实验部分

乙酸钡( $C_4H_6BaO_4$ , 纯度 99%), 乙酸锶( $C_4H_6O_4Sr \cdot 1/2H_2O$ , 纯度 99%), 钛酸四丁酯( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ , TBOT, 纯度 99%), 氢氧化钾(KOH, 纯度 85%), 油酸( $C_{18}H_{34}O_2$ , 99%纯度)均为国药试剂。将乙酸钡、乙酸锶和钛酸四丁酯按 Ba、Sr、Ti 摩尔比分别为 1:0:1, 2:1:2, 2:3:2 和 0:1:1 四种不同比例计算用量, 具体原料组成见表 1。在 250 ml 大烧杯中加入 75 ml 去离子水, 称量所需质量的乙酸锶与乙酸钡粉末加入

**Table 1.** Detailed composition of different proportions of BST  
**表 1.** 不同比例 BST 的详细组成

BST 比例	Ba (mol)	Sr (mol)	Ti (mol)
BT	0.056	0	0.056
BST (2:1:2)	0.056	0.028	0.056
BST (2:3:2)	0.056	0.084	0.056
ST	0	0.056	0.056

去离子水中, 在磁力搅拌器上搅拌至澄清透明。在 50 ml 小烧杯中加入 25 ml 无水乙醇, 向其中缓慢滴加一定量的油酸和 0.056M 的钛酸四丁酯, 在磁力搅拌器上持续搅拌至牛奶色, 将小烧杯溶液加入到大烧杯中, 继续搅拌十分钟。向混合溶液中缓慢滴入 6 ml 浓度为 2 mol/L 的氢氧化钾溶液并持续搅拌 10 分钟配置水热反应前驱体溶液。将前驱体溶液倒入水热反应釜中, 200℃水热反应 8 小时。待反应物冷却至室温后取出反应产物, 分别用无水乙醇和去离子水在离心机中清洗 3 次, 80℃水浴蒸干, 研磨, 得到水热反应样品。部分样品在 500℃退火 5 个小时, 研究退火处理对粉末性能的影响。四个比例的样品分别标记为 BT, BST (2:1:2), BST (2:3:2)及 ST。X 射线衍射(XRD, Bruker, D8, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ )分析样品的晶体结构, 透射电子显微镜(TEM, FEI TECnaiG2)分析样品的晶粒尺寸及分散性, 能量散射谱 EDS 分析样品的元素比例。

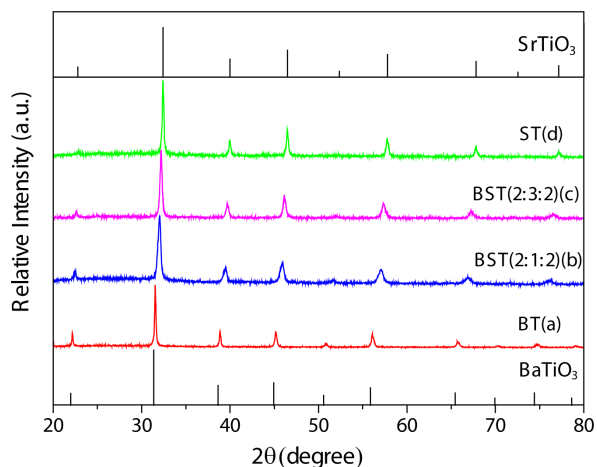
### 3. 结果与讨论

图 1 为不添加油酸水热合成的 BST 粉末的 X 射线衍射图谱, 衍射图谱 a~d 分别对应于 BT, BST (2:1:2), BST (2:3:2)及 ST 样品。对比标准 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 衍射峰位可以看出, 样品 a~d 的峰位从 BT 向 ST 逐渐右移, 说明产物从 BaTiO<sub>3</sub> 的结构逐渐变化为 SrTiO<sub>3</sub> 的结构。而且四种比例的粉末衍射峰均高且尖锐, 根据谢乐公式  $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$  (K 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89; D 为晶粒尺寸;  $\beta$  为积分半高宽度, 在计算的过程中, 需转化为弧度;  $\theta$  为衍射角;  $\lambda$  为 X 射线波长, 为 0.154056 nm)可以算出四个样品的粒径分别为 48.6 nm, 42.3 nm, 43.8 nm 和 47.5 nm。在同样的水热条件下, 虽然元素比例不同, 所得的样品粒径大小相似。

图 2 为 BST (2:1:2)样品的 EDS 能谱分布结果, 从图中可以看出 Ba 和 Sr 的比例分别为 13.17%与 5.27%, 钡锶比与实验设计比例基本一致。

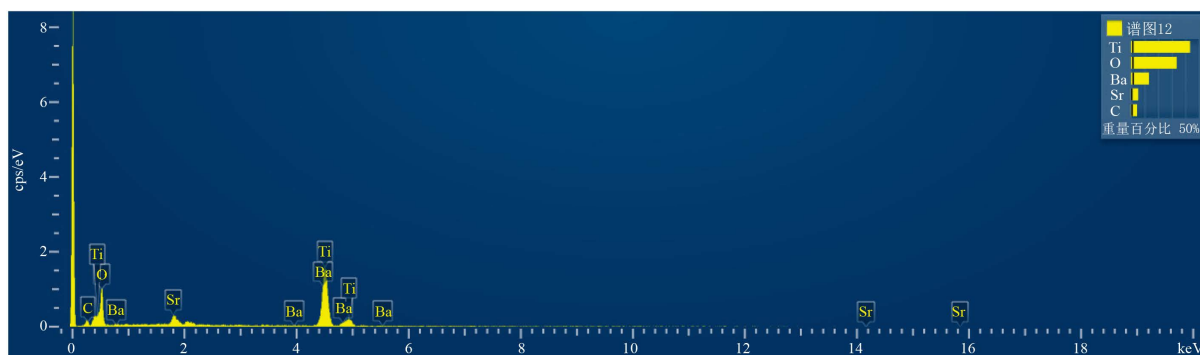
图 3 为加入油酸作为分散剂后水热合成的 BST 粉末的 X 射线衍射图谱, 从中可以看出各样品的衍射峰相对于图 1 中的衍射峰有明显的宽化, 根据谢乐公式可知, 衍射峰越宽, 粉末尺寸越小。通过计算发现, 加入油酸后所制备的样品颗粒尺寸分别为 19.5 nm, 14.3 nm, 15.2 nm 和 17.4 nm。相比于未加入油酸的样品颗粒尺寸减小到之前的约三分之一。

图 4 为加入不同量的油酸作为分散剂时 BST (2:1:2)粉末的 X 射线衍射图谱, 其中 a-e 分别表示油酸量为 0 ml, 0.25 ml, 0.5 ml, 0.75 ml, 1.0 ml 时 BST 的 XRD 图谱。从图中可以看出 BST 粉末衍射峰的半高宽先增大后减小最后消失, 意味着 BST 粉末的晶粒尺寸先减小后增大直至最后成为非晶。当油酸量为 0.5 ml 时, XRD 峰的半高宽相对来说最宽, 此时 BST 粉末的粒径最小, 活性最高。而当油酸量增加到 1 ml 后, 所得产物无峰, 显示产物为非晶状态。在配置前驱体溶液的时候, 油酸的过量加入会极大地降低溶液的表面张力, 使得溶质析出, 在油脂性类分散剂油酸的作用下团聚在一起, 表面变得粘稠导致水热合成的过程无法正常进行, 无法得到所需产物。因此在一定的溶液浓度下, 油酸量不能超过一定限度并且需要保证油酸尽可能缓慢的滴入至溶液中, 以保证其充分溶解。在本实验中, 0.5 ml 油酸是最佳添加量, 既能保证 BST 晶粒形成, 又可实现粒径最小。



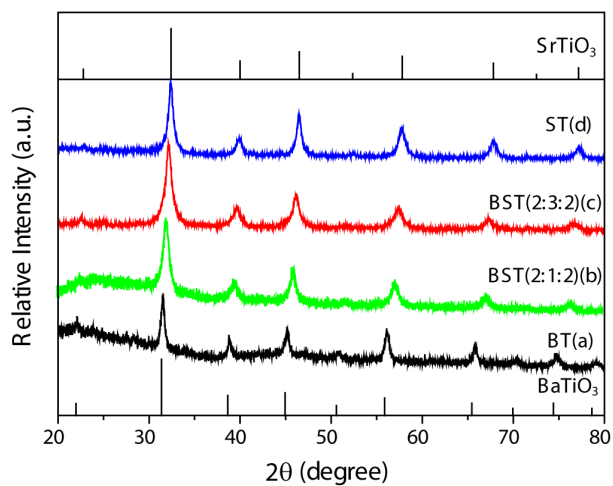
**Figure 1.** XRD patterns of the samples BT, BST (2:1:2), BST (2:3:2) and ST synthesized without oleic acid

**图 1.** 不添加油酸水热合成的 BT, BST (2:1:2), BST (2:3:2) 和 ST 的 XRD 图谱



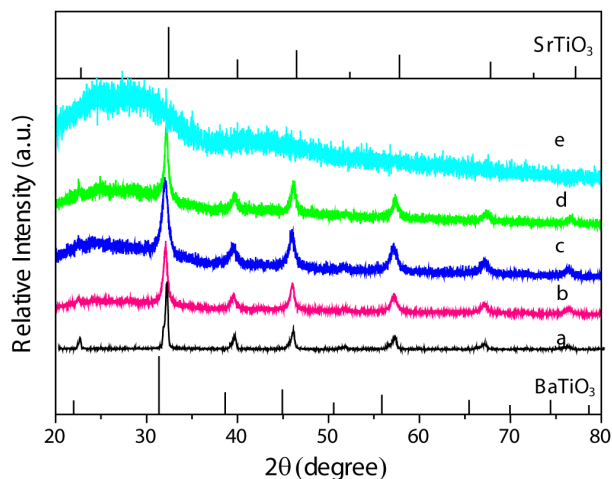
**Figure 2.** EDS spectrum of the BaSrTiO<sub>3</sub> (2:1:2) sample

**图 2.** BST (2:1:2)样品的 EDS 能谱分布



**Figure 3.** XRD patterns of the BT, BST (2:1:2), BST (2:3:2) and ST synthesized with oleic acid as dispersant

**图 3.** 加入油酸作为分散剂水热合成的 BT, BST (2:1:2), BST (2:3:2)和 ST 的 XRD 图谱



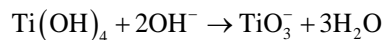
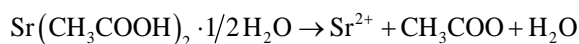
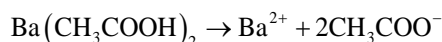
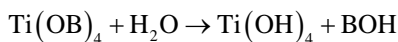
**Figure 4.** XRD spectra of BST (2:1:2) with (a) 0 ml, (b) 0.25 ml, (c) 0.5 ml, (d) 0.75 ml, (e) 1.0 ml oleic acid as dispersant

**图 4.** 加入不同量油酸分散剂时 BST (2:1:2) 粉末的 X 射线衍射图谱 (a) 0 ml, (b) 0.25 ml, (c) 0.5 ml, (d) 0.75 ml, (e) 1.0 ml

表 2 为未加油酸与加入 0.5 ml 油酸后由谢乐公式  $D = K\lambda/\beta\cos\theta$  计算的样品粒径的对比, 由表中可知, 未加入油酸分散剂时, BST 粉末粒径均在 40~50 nm 之间, 加入 0.5 ml 油酸作为分散剂后, 样品尺寸明显减小, 在 10~20 nm 之间。说明油酸的加入对于颗粒尺寸的减少有关键作用。

图 5 为水热合成的 BST (2:1:2) 粉末的 TEM 照片, a 为不加油酸作为分散剂水热合成的 BST 粉末, 从中可以看出样品的团聚现象比较严重, 从照片中难以区分单个的样品颗粒, 尺寸偏大, 分散性较差。b 为以油酸作为分散剂在同样条件下水热合成的 BST 粉末, 相对于 a 来说, 样品整体团聚的程度略有减轻, 可以清楚的看到每个颗粒的形貌以及粒径大小, 约为 15~25 nm 之间。

钛酸锶钡在溶液中的反应可以概括如下:

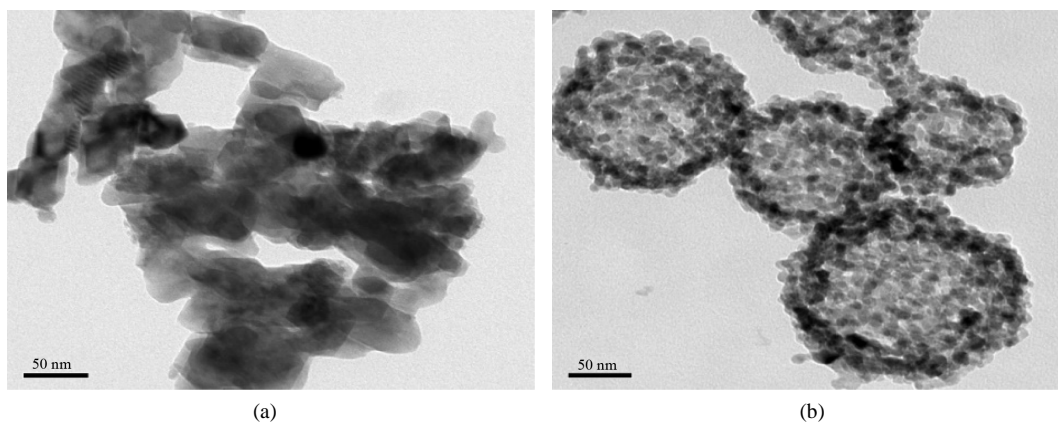


其中 B 表示丁氧基。众所周知, 当颗粒尺寸降低到纳米级别时, 其比表面积与表面能会急剧增加, 成为一个不稳定的热力学体系, 它们之间会自动聚集从而降低系统的自由焓, 这就是我们通常所说的团聚。在不加油酸的钛酸锶钡的水热合成过程中,  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  胶体粒子与  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  在液体媒介中实质上进行的是一种原位反应, 这种反应使得合成的钛酸锶钡纳米颗粒在分布与尺寸上不规则, 并且晶体生长并未受到限制, 最终的产物粒径偏大并且分散较差。当加入一定量的油酸后,  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  胶体粒子在油酸分子的包裹下与  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  在液体媒介中进行的原位反应会受到极大的阻碍, 导致晶体的生长速度受到限制, 产物颗粒分布会相对规则。虽然最终的产物也会有一定程度的团聚, 但单个颗粒尺寸在油酸分子的作用下会大大降低。

为了完全去除钛酸锶钡表面的杂质油酸以及改善产物的团聚现象, 将粉末置于 500°C 条件下退火 5 小时。图 6 为 BST (2:1:2) 粉末退火后的 XRD 图谱, 对比图四的 XRD 图谱可以看出, 四个样品退火前后

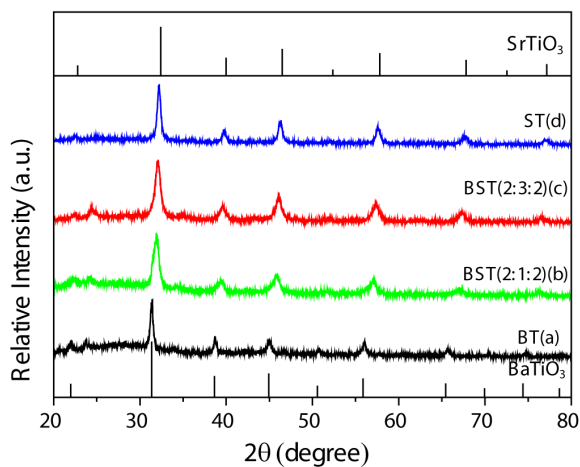
**Table 2.** Grain size of BST synthesized with 0.5 ml oleic acid and without oleic acid calculated by Scherrer formula  
**表 2.** 谢乐公式计算所得未加和加入 0.5 ml 油酸所得 BST 粉末的粒径

BST 样品	油酸 0 ml	油酸 0.5 ml
BT	48.6 nm	19.5 nm
BST (2:1:2)	42.3 nm	14.3 nm
BST (2:3:2)	43.8 nm	15.2 nm
ST	47.5 nm	17.4 nm



**Figure 5.** TEM pictures of BST(2:1:2) prepared by hydrothermal method at 200°C for 8 hours without (a) and with (b) oleic acid

**图 5.** 200°C水热反应 8 小时合成的 BST (2:1:2)粉末的 TEM 照片(a) 不添加油酸, (b) 添加油酸



**Figure 6.** XRD patterns of BT, BST (2:1:2), BST (2:3:2) and ST synthesized with oleic acid as dispersant and annealed at 500°C for 5 h

**图 6.** 加入油酸作为分散剂制备的 BT, BST (2:1:2), BST (2:3:2)和 ST 在 500°C条件下退火 5 小时的 XRD 图谱

衍射峰的半高宽没有太大变化, 意味着退火前后的粉末晶粒尺寸差别不大。

表 3 为由谢乐公式计算所得加入油酸作为分散剂制备的 BST (2:1:2)粉末在 500°C条件下退火 5 小时后的颗粒尺寸及其与退火前的对比。从表中可以看出, 退火后样品的颗粒尺寸略有增加, 但仍然保持在 10~20 nm 之间。说明退火对样品的颗粒尺寸影响不大。

**Table 3.** Grain size of BST before and after annealing at 500°C for 5 h calculated by Scherrer formula**表 3.** 谢乐公式计算所得加入油酸所得 BST 粉末 500°C退火 5 h 前后的粒径

BST 样品	退火前粒径(nm)	退火后粒径(nm)
BT	19.5	20.1
BST (2:1:2)	14.3	14.1
BST (2:3:2)	15.2	14.9
ST	17.4	18.3

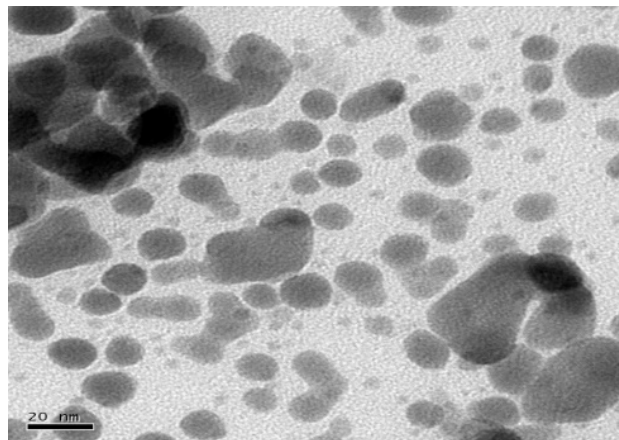
**Figure 7.** TEM images of the BaSrTiO<sub>3</sub> (2:1:2) powder using oleic acid as dispersant and annealed at 500°C for 5 h**图 7.** 加入油酸作为分散剂制备的 BST (2:1:2)粉末 500°C退火 5 h 后的 TEM 照片

图 7 为加入油酸作为分散剂制备的样品在 500°C 条件下退火 5 小时后所得样品的 TEM 照片, 从图中可以看出, 退火后粉末的团聚程度有很大的改善, 在图中可以很清楚的看到单个颗粒的形貌与尺寸, 且样品的粒径相对于退火前(图 5(b))基本没有太大的变化, 说明退火的过程可以减轻钛酸锶钡粉末的团聚程度。从 TEM 也可以看出颗粒尺寸约为 10~20 nm 左右, 进一步说明退火没有导致颗粒尺寸长大。

#### 4. 结论

本文研究了水热法制备 BST 粉末的颗粒尺寸调控及团聚现象的改善, 发现油酸作为分散剂加入到水热反应前驱体中可以有效降低颗粒的尺寸, 改善颗粒的团聚现象。加入 0.5 ml 油酸所制备的样品粒径最小, 约为 15~25 nm 之间。退火可以去除剩余的油酸杂质, 有效减轻产物的团聚程度, 并且没有影响产物的颗粒尺寸。

#### 致 谢

感谢国家自然科学基金(11274100)和湖北大学研究生教研项目(430-150008)的支持。

#### 参考文献 (References)

- [1] Zhuang, H.R., Yang, J.A., Li, Y.H., Gan, X.P., Zhang, D. and Zhou, K.C. (2012) Preparation and Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate Ceramic. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, **17**, 650-656.
- [2] Zhao, C., Huang, X.Y., Gao, H. and Gao, C.H. (2007) Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Dielectric Properties of Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> Series Capacitor Ceramics. *Journal of Rare Earths*, **25**, 197-200.
- [3] Hu, T., Jantunen, H. and Uusimäki, A. (2002) Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> Powders with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additive Prepared by the Sol-Gel

- Method for Use as Microwave Material. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **5**, 215-221.
- [4] Ioachim, A., Toacsan, M., Banciu, M., Nedelcu, L., Vasiliu, F., Alexandru, H., Berbecaru, C. and Stoica, G. (2007) Barium Strontium Titanate-Based Perovskite Materials for Microwave Applications. *Progress in Solid State Chemistry*, **35**, 513-520.
- [5] Jeon, J. (2004) Effect of SrTiO<sub>3</sub> Concentration and Sintering Temperature on Microstructure and Dielectric Constant of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 1045-1048.
- [6] Wu, G., Li, P., Xu, D., Luo, B., Hong, Y., Shi, W. and Liu, C. (2015) Hydrothermal Synthesis and Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation for Tetracycline of Mn-Doped SrTiO<sub>3</sub> Nanocubes. *Applied Surface Science*, **333**, 39-47.
- [7] Che, H., Chen, J., Huang, K., Hu, W., Hu, H., Liu, X., Che, G. and Li, C. (2016) Construction of SrTiO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterojunction towards to Improved Separation Efficiency of Charge Carriers and Photocatalytic Activity under Visible Light. *Journal of Alloys and Compounds*, **688**, 882-890.
- [8] He, G.-L., Zhong, Y.-H., Chen, M.-J., Li, X., Fang, Y.-P. and Xu, Y.-H. (2016) One-Pot Hydrothermal Synthesis of SrTiO<sub>3</sub>-Reduced Grapheme Oxide Composites with Enhanced Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **423**, 70-76.
- [9] Yu, K., Zhang, C., Chang, Y., Feng, Y., Yang, Z., Yang, T., Lou, L.-L. and Liu, S. (2017) Novel Three-Dimensionally Ordered Macroporous SrTiO<sub>3</sub> Photocatalysts with Remarkably Enhanced Hydrogen Production Performance. *Applied Catalysis B*, **200**, 514-520.
- [10] Xiao, C.J., Lei, C.Q. and Zou, W.J. (2007) New Sintering Method and Novel Characteristics of Nanocrystalline Ba-TiO<sub>3</sub> Ceramics. *Materials Review*, **21**, 11-13.
- [11] Xiao, S.H., Jiang, W.F., Luo, K., Xia, J.H. and Zhang, L. (2011) Structure and Ferroelectric Properties of Barium Titanate Films Synthesised by Sol-Gel Method. *Materials Chemistry and Physics*, **127**, 420-425.
- [12] Simões, A.Z., Moura, F., Onofre, T.B., Ramirez, M.A., Varela, J.A. and Longo, E. (2010) Microwave-Hydrothermal Synthesis of Barium Strontium Titanate Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, **508**, 620 -624.
- [13] Li, J., Jin, D., Zhou, L. and Cheng, J. (2012) Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate (BST) Ceramics Synthesised by Using Mixed-Phase Powders Calcined at Varied Temperatures. *Materials Letters*, **76**, 100-102.
- [14] Qian, G.R., Sun, D.D., Tay, J.H. and Lai, Z.Y. (2002) Hydrothermal React Ion and Autoclave Stability of Mg Bearing RO Phase in Steel Slag. *Advances in Applied Ceramics*, **101**, 159-164.
- [15] Milestone, N.B. and Ahari, G.K. (2007) Hydrothermal Processing of Xonotlite Based Compositions. *Advances in Applied Ceramics*, **106**, 302-307. <https://doi.org/10.1179/174367607X228124>
- [16] Dong, D., Liu, X.B., Yu, H.X. and Hu, W.C. (2011) Fabrication of Highly Dispersed Crystallized Nanoparticles of Barium Strontium Titanate in the Presence of N,N-Dimethylacetamide. *Ceramics International*, **37**, 579-583.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)